# 四公開特許公報(A)

昭63-293729

@Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和63年(1988)11月30日

G 11 B -7/24G 02 F 1/05 G 11 C 11/22 // C 08 F 214/22

A -8421-5D A-8106-2H

8522-5B 7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

の発明の名称

MKM

強誘軍性高分子光メモリー

②特 頤 昭62-127953

@H 昭62(1987)5月27日

79発明 家 四発 眀 者 氏

剛 男 孝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

F ②発 明 者 #

俊 寒 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

②発 明 者 苩 藤 美 和 株式会社リコー の出願 人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

秀岳 70代 理 人 弁理士 小松

外2名

# 明細書

# 1. 発明の名称

強誘電性高分子光メモリー

#### 2. 特許請求の範囲

電極に接してふっ化ビニリデン系重合体膜を 記録層として含む強誘電性高分子光メモリーに おいて、該電極と該ふっ化ビニリデン系重合体 膜との間に下引き磨を形成したことを特徴とす る強誘電性高分子光メモリー。

# 3. 発明の詳細な説明

#### [技術分野]

本発明はふっ化ビニリデン系重合体を用いた 強誘電性高分子光可逆メモリーに関するもので ある。

## 【従来技術】

ふっ化ビニリデン系重合体を記録層に用いた 強誘電性高分子光メモリーはすでに知られてい

これは該重合体の強誘電性を利用した画期的 な光メモリーで、その原理は特開昭59-215096 号公報、同59-215097号公報に開示されている ように、強誘電体メモリー材料が電界によって 分極する性質を利用して書き込みを可能にし、 更に光または熱による焦電効果を利用して読み 出すことができると記述されている。

この様な強誘電性高分子をメモリーとして使 用する場合、応答である焦電電流を正確に読み 取り更に確実な書き込みを行うためにはふっ化 ピニリデン系重合体膜と電極とが完全に密管し たサンドイッチ構造を形成している必要がある。 しかし、当該ふっ化ビニリデン系重合体を含む ふっ素系高分子は総じて化学的に安定で各種薬 品・溶剤等に侵され難い傾向にあるため、ふっ 化ビニリデン系重合体表面への金属蒸着や金属 表面へのふっ化ビニリデン系重合体膜の塗布が 極めて困難であった。

そのため光メモリーとしての信頼性に問題が あった。

# [目 的]

本発明は上記したふっ化ピニリデン系重合体

膜と電極間の密替性を改善した強誘電性高分子 光メモリーを提供することを目的とするもので ある。

#### [構成]

本発明者は、従来より上記課題の解決のため 研究を重ねてきたが、電極面とふっ化ビニリデン系重合体膜との間に下引き層を設けることに より、解決を図ることができることを見出し、 本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は電極に接してふっ化ビニリデン系共重合体膜を記録層として合む強誘電性高分子光メモリーにおいて、該電極と該ふっ化ビニリデン系重合体膜との間に下引き層を形成したことを特徴とする強誘電性高分子光メモリーである。

以下本発明を図面に基づいて説明する。第1 図は本発明の強誘電性高分子メモリーのモデル 図である。この図中の 1がふっ化ビニリデン系 重合体から成る記録層部分であり、 2が電極基 板、 3が下引き層である。該下引き層 3は必ず

ング等の溶液塗布法や蒸着法、昇華法を利用することができる。この中でも蒸着法、ローラコーティング法が生産性の点からも好ましい。

本発明の高分子光メモリーの記録圏として用いるふっ化ビニリデン系重合体は、ふっ化ビニリデン系重合体は、サデンのホモ重合体及びふっ化ビニリデン共重合体である。該共重合体としてはふっ化ビニリデンと三ふっ化エチレン、六ふっ化プロビレン、三ふっ化エチレン等との共重合体を挙げることが、本発明において好ましいのはふったできるが、本発明においてチレンとの共重合体である。

記録層であるふっ化ビニリデン系重合体膜を 製膜する方法としては浸漬コーティング、スプ レーコーティング、スピナーコーティング、プ レードコーティング、ローラコーティング、カ ーテンコーティング等の溶液塗布法によって形 成することができる。この中でも浸漬コーティ ングやスピナーコーティングによるものが該記 しも電極基板 2表面のみに形成するだけでなく、 例えば第2図のように記録暦 1表面にこれを形成しても備わない。

当該下引き層 3は電極基板 2の表面に表面処理を塗布あるいは蒸着することにより形とは、りに、の表面に表面の表面に表面の表面に表面の表面で使用される表面ので使用される表面ので使用される表面のでででは、シメチルクロルシラン(DMCS)、ビス(トリメチルクロルシラン、セーブチルジメチルクロルシランと、セーブチルジメチルクロルシランとでは、トリメチルシリルがあずられる。マングを表示のカップリンが確認である。とが確認である。といる。

上記物質を用いて該下引き層を形成する方法 として浸漬コーティング、スプレーコーティン グ、スピナーコーティング、プレードコーティ ング、ローラコーティング、カーテンコーティ

録ದを均一な膜厚に形成し得る点からも好ましい。

本強誘電性高分子メモリーが光メモリーとし て機能するためには記録層1を挟む電極の少な くとも一方が照射光に対してできる限り透明で あることが望ましく、特に本発明では電極基板 2に透明電極又は半透明電極を採用することが 好ましい。勿論電極基板 2及び上部電極 4の両 方が透明であっても良く、又上部電極 4のみが 透明であっても構わない。本発明で採用される 透明電極とはスズをドープした酸化インジウム (ITO)や酸化スズ、アンドーブの酸化イン ジウム等が挙げられ、半透明電極には金、白金、 銀、鉛、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、タン タル、チタン、コバルト、ニオブ、バラジウム、 スズ等の各種金属の蒸着、CVD、スパッタリ ング膜等が挙げられるが特にこれらに限定され るものではない。

またこれらの電極の支持体材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、

ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミト、ポリケフィン、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エボキシ樹脂等の各種プラスチックやガラス、石英板、セラミックなどが好適であるが、電極同様照射光に対して透明であることが望ましい。

第3回には上部電極 4上に保護層 5を設けた例を示したが、この保護層は記録をキズ、ホコリ、汚れ等からの保護及び記録層の保存安定性の向上等を目的として、各種高分子材料やシランカップリング剤などから形成される。

以下実施例をもって本発明の説明を行うが、 本発明はこれら実施例にのみ限定されるもので はない。

#### 実施例1

厚さ 1mmの硼珪酸板ガラス上に「TOを蒸替して電極を形成した後に、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)のイソプロピルアルコール溶

液を塗布し、60℃で30分間乾燥して下引き層 を形成した。さらに該下引き窟上にスピンコー ト法によりふっ化ビニリデンー三ふっ化エチレ ン系共重合体(65/35) 膜を厚さ 14m で塗布し て記録閥を形成せしめた。乾燥後このサンプル に対してセロテープを貼り、剥離テストを行っ た。下引き層を設けていない従来のふっ化ビニ リデンー三ふっ化エチレン共重合体膜は容易に 雷極基板から剝がれることが確認されたのに対 して、本サンプルでは剥離されなかった。また、 本サンプルの上部電板としてアルミニウムを蒸 奢した後にふっ化ピニリデンー三ふっ化エチレ ン共重合体膜を 100Vの電圧をかけてポーリン グ処理を施した後に、半導体レーザーでレーザ 一光の強度を変えながら上部電極を加熱して電 極間に生じる焦電電流を計測したところ数ナノ アンペアの微小電流をも測定することが可能で あることが判明した。上記テストを1月後に再 試行してもその効果は全く変わらなかった。

実施例2

厚さ 1mmのソーダガラス上に酸化スズを蒸替した後にトリメチルクロルシラン(TMCS)のイソプロピルアルコール溶液をスプレーコートして、60℃で30分間乾燥して下引き層をよ形成した。その後、実施例1と同様の操作によりサンプルを作製・評価をしたところ、実施例1と同様な結果が得られた。

## 実施例3

市販のNESAガラスを電極基板として採用して、その表面にHMDSを蒸着して下引き層を形成した。上記と同様な操作をしたところ実施例1と同様な結果が得られた。

## 実施例4

ポリエチレン樹脂表面にスパッタリング法によりニッケルの半透明電極を形成して、チタン系カップリング剤のアンカーコート剤を塗布して下引き層を形成した。上記と同様の方法で評価したところ、実施例1と同様の結果が得られた。

[ 劝 果 ]

以上の説明から明らかなように、本発明の構成によれば、ふっ化ビニリデン系重合体膜と電極との密替性が改善され、該重合体膜を記録層とする強誘電性高分子メモリーの信頼性を向上することができる等類著な効果を奏するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1、2 および3 図は本発明の強誘電性高分子メモリーのモデル図、

1…ふっ化ビニリデン系重合体膜、

2…電極基板、 3…下引き層、 4…上部電極。

特許出願人 株式会社リコー 代理人 弁理士 小 松 秀 岳 代理人 弁理士 旭 宏 代理人 弁理士 加々美紀雄

# 特開昭63-293729(4)

